THE
PHYSICAL
SOCIETY

MEMOIRS

OF THE

COLLEGE OF SCIENCE

KYOTO IMPERIAL UNIVERSITY

VOL. II, No. 4

JULY 1917

KYOTO

Metallographische Untersuchung über das System von Tellur und Aluminium.

Von

Masumi Chikashige und Jitsuzo Nosé.

(Eingegangen am 23. März 1917.)

Es fehlt uns noch an systematische Untersuchungen über das System von Tellur und Aluminium, mit Ausnahme davon, dass die Verbindung Te_3Al_2, womit L. M. Dennis und R. P. Anderson[1] das Atomgewicht des Tellurs zu bestimmen versuchten, in der Literatur vorkommt. Infolgedessen haben wir uns das vorliegende Thema zur Untersuchung vorgenommen.

I. Das Zustandsdiagramm.

Das von uns gebrauchte Tellur schmolz bei 437.9°, und das Aluminium bei 649°. Die beiden Substanzen sind zwar nicht ganz rein, aber doch noch rein genug für unseren Zweck der Untersuchung, so wie man es aus der Natur der Abkühlungskurven beurteilen konnte.

Zur Schmelzung der Legierungen benutzten wir die Porzellanröhre der Schôfû'schen Chemischen Porzellanfabrik (Kyoto), welche den Tammannschen Schmelzröhren völlig nachgemacht waren. Das Gesamtgewicht der beiden Elemente wurde bei jedem Versuche verschieden aufgenommen, um das Volumen des Regulus stets in 2 c.c. bleiben zu lassen. Weil das Tellur sich mit dem Aluminium mit explosiver Heftigkeit vereinigt, so mussten wir für die Legierungen von 100–50% *Te* in der Weise arbeiten, dass wir zuerst das Tellur sämtlich in Schmelze brachten und dann das Aluminium in kleinen Teilchen allmählich hinzufügten, wobei noch immer eine Reihe kleiner Explosionen verkamen.

---

1 J. Amer. Chem. Soc., **36**, 882.

Durch die Explosion wird eine Verbindung mit der Zusammensetzung Te_3Al_2 zur Existenz gebracht, welche gegen Hitze sehr beständig ist und nicht mehr zum Detonieren kommt. Für die Legierungen mit unter 50% *Te* wird die Menge der zu bildenden Verbindung immer kleiner, und so ging die Schmelzung der Gemische ganz ruhig vor sich. Die Schmelzung geschah unter einem langsamen Wasserstoffstrome mit Hilfe eines electrischen Widerstandsofens von Heraeus, und die Temperaturmessung wie gewöhnlich nach sorgfältiger Umrührang der Schmelze und mit nötiger Vorsicht für die Abkühlung. Jede Abkühlungskurve wurde zweimal bestimmt; aus den gefundenen Temperaturen wurde das Mittel genommen.

Die Resultate der Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, und auf Grund derselben ist das Zustandsdiagramm entworfen. Die Temperaturen (mit Kreuzen gezeichnet) sind im Masstabe von 10° = 1 mm, vnd die Zeiten (durch Kreise gezeichnet) im Masstabe von 40 Sek. = 1 mm, mit Ausnahme von denjenigen, welche auf der Horizontalen *KL* stehen, wo 10 Sek. = 1 mm.

Zustandsdiagramm des Systems von *Te* und *Al*.

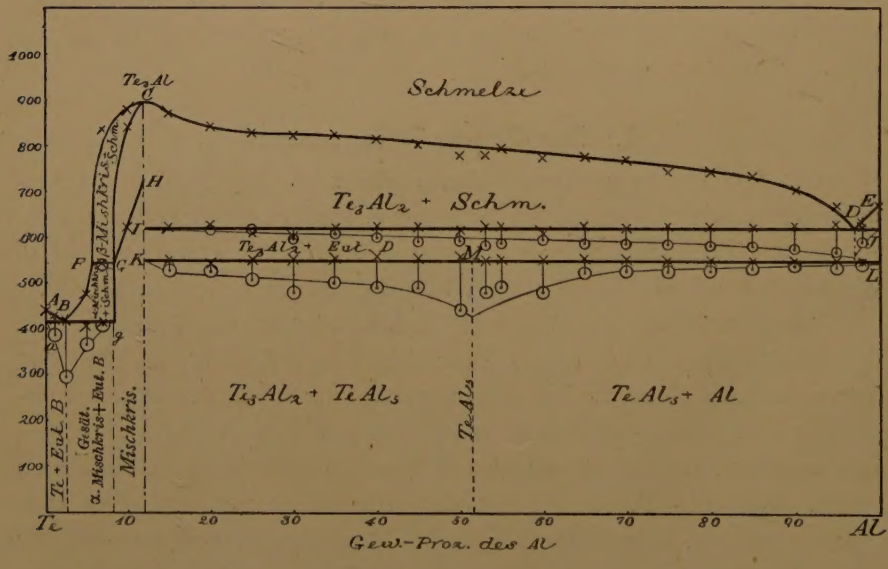


Tabelle.

Gew.-% d. Aluminiums	Temp. d. primären Kristallis. in °C.	Umwandl. d. Mischkr. in °C.	Zeitd. f. Umw. in Sek.	Temp. d. Bildung d. $TeAl_3$ in °C.	Zeitd. f. Bild. in Sek.	Erstarrung d. Eutek. B in °C	Zeitd. f. Erstar. in Sek.	Erstar. d. Eutek. D in °C.	Zeitd. f. Erstar. in Sek.
0	439·9								
1	428					421	110		
3	—					418	470		
5	475					402	200		
7	836	541	10			415	25		
10	879–839	621	—						
15	869			553	25			624	10
20	842			541	25			628	20
25	828			550	45			608	15
30	820			550	70			602	100
35	822			553	50			621	50
40	812			556	60			624	95
45	802			553	60			624	120
50	777			556	110			614	120
53	777			550	70			623	150
55	794			553	60			625	130
60	772			553	70			607	110
65	775			554	30			627	145
70	767			552	25			620	140
75	743			550	25			626	150
80	739			549	25			624	155
85	731			549	20			624	155
90	700			550	10			627	170
95	669			552	15			630	205
98	630			548	10			626	120
100	649								

Wie aus dem Zustandsdiagramme ersichlich, bildet das System von Tellur und Aluminium zwei Verbindungen Te_3Al_2 und $TeAl_3$. Die erste Verbindung Te_3Al_2 erfordert theoretisch 12·4% *Al*; thatsächlich findet man ein Maximum auf der Schmelzkurve zwischen den Konzentrationen von 10–15% *Al*. Sie schmilzt bei einer Temperatur von ca. 895° ohne Zersetzung. Diese Schmelze kann einerseits mit Tellur und andererseits mit Aluminium eine homogene Lösung bilden. Ist die Lösung

eine solche, wo die Verbindung sich in Tellur mischt, so werden die Temperaturen der primären Ausscheidung mit den zunehmenden Mengen des gemischten Tellurs allmählich erniedrigt. Die Kristalle bestehen aus einer Reihe von Mischkristallen, welche bei der Konzentration von rund 8% *Al* mit dem Tellur gesättigt werden. Die Richtung der Kurve des Endes der Kristallisation wurde durch die Messung des Zeitintervalls, welches das Gemisch mit der Konzentration von 10% *Al* bei der Erstarrung erleidet, bestimmt. Die Mischkristalle erfahren nach der Erstarrung eine Umwandlung, deren Temperaturen mit der Zunahme des Tellurgehaltes mehr und mehr erniedrigt werden, sodass sie endlich bei der Konzentration der Mischkristalle 541° erreichen. Diese Temperatur bleibt immer constant, wo die gesättigten Mischkristalle zum Auftreten kommen. Daher läuft die Kurve *HG* von der Konzentration der Verbindung bis nach 8% *Al* schief, und von da bis nach 5·5% *Al* *GF* horizontal. Wenn weniger als mit 5·5% *Al*, so fällt die Temperatur der primären Ausscheidung der Mischkristalle unter 541°, und so kommt nur die umgewandelte Form zur Existenz.

Der Überschuss des Tellurs bildet mit dem gesättigten Mischkristallen ein Eutektikum bei der Temperatur von 414°, wo man daher findet, dass eine Horizontale *ag* auftritt. Das Zeit-Maximum für Erstarrung liegt ungefähr bei 2·8% *Al*; diese Konzentration muss also die des reinen Eutektikums sein.

Bei der Tellurseite kristallisiert das Tellur primär ganz rein aus, sodass die Kurve der Zeiten der eutektischen Kristallisation gerade bei 0% *Al* null wird.

Wie sich die Verbindung Te_3Al_2 mit Aluminium benimmt, kann man auch aus dem Zustandsdiagramme leicht ersehen. Diese Bestandteile bilden miteinander ein Eutektikum, welches die Zusammensetzung von ca. 97% *Al* hat und bei der Temperatur 621° erstarrt, Von der Konzentration der Verbindung bis nach der des Eutektikums scheidet sich die Verbindung primär, und von der letzten bis nach der des Aluminiums scheidet sich das Aluminium primär aus. Aus der Erstreckung der eutektischen Horizontalen *IJ* kann man schliessen, dass diese beiden Kristalle bei der Erstarrung nirgend zur Bildung von Mischkristallen kommen.

Das Konglomerat wandelt sich bei der Temperatur von 551° durch Wärmeentziehung in eine neue Verbindung $Te\,Al_5$ um. Dementsprechend bekommt man wieder eine Horizontale *KL*, bei welcher das Maximum der Zeiten für die Umwandlung zwischen den Konzentrationen

50–53% *Al* liegt. Die chemische Formel $TeAl_5$ erfordert 51·43% *Al*. Infolgedessen muss man die Tatsache so verstehen, dass hier eine umkehrbare Reaktion stattfindet, wie folgt :—

$$Te_3Al_2 + 13\ Al = 3\ TeAl_5.$$

Bei der Wärmeentziehung geht die Reaktion natürlich von links nach rechts vor, wobei die Geschwindigkeiten aber nicht ganz regelmässig zu sein scheinen, wie aus der Gestalt der Zeitkurve für die Umwandlung sich urteilen lässt.

Die mikroskopischen Untersuchungen bestätigen auch wohl die Resultate der thermischen Analyse. Die Reguli zwischen den Konzentrationen von *B* bis nach *g* unter 414° müssen aus den primär ausgeschiedenen gesättigten Mischkristallen zusammen mit dem Eutektikum *B* bestehen; auf dem Lichtbilde Fig. 1, welches dem Gefüge eines Regulus mit 5% *Al* entspricht, sieht man wohl die hell erscheinenden Mischkristalle umgeben vom Eutektikum. Das Feld zwischen den Konzentrationen der beiden Verbindungen Te_3Al_2 und $TeAl_5$ unter 551° muss aus dem Konglomerate von Kristallen der beiden Verbindungen bestehen; auf dem Lichtbilde Fig. 2 sind die hell erscheinenden Polygone die Kristalle der ersten Verbindung, und im Zwischenraume dieser Polygone treten die Kristalle der letzten hervor. Die Bilder Fig. 3 und Fig. 4 zeigen die Struktur der fast reinen Verbindung $TeAl_5$. Das Bild Fig. 5, welches das Gefüge eines Regulus mit 80% *Al* zeigt, besteht aus den Kristallen des Aluminiums, zwischen denen kleine Mengen der Verbindung $TeAl_5$ dunkel erscheinend existieren.

II. Der Verbindungen Te_3Al_2 und $TeAl_5$.

Alle Reguli im System von Tellur und Aluminium zersetzen sich und entwickeln so ein verhasstes, giftiges Gas in die Luft. Je mehr die Reguli Tellur enthalten, desto mehr wird die Wirkung der Zersetzung merklich. Daraus kommt man gleich zum Schlusse, dass diese Erscheinung ihre Ursache in leichter Zersetzbarkeit der Verbindungen, besonders der Form Te_3Al_2, hat. Wenn man einen Regulus, welcher die Verbindung Te_3Al_2 enthält, mit einem Becher bedeckt, so beobachtet man, dass nach einiger Zeit ein dunkler Spiegel auf der Oberfläche des Glases sich zu belegen anfängt. Fügt man Wasser hinzu, so wird ja die Wirkung viel heftiger unter Wärmeentwickelung. Diese Belegung wurde nach der Auflösung mit conc. Salpetersäure als nur aus

Tellur bestehend gefunden. Infolgedessen muss die Reaktion so aufgefasst werden, wie folgt:—

$$Te_3Al_2 + 3\,H_3O = 2\,TeH_2 + Al_2O_3.$$

Das Gas TeH_2 ist farblos und riecht. Es ist aber sehr unbeständig und spaltet sich sofort in Tellur und Wasserstoff, von denen das erste sich auf dem Glase als Sammet niederlegen lässt. Die zweite Verbindung $TeAl_5$ ist viel beständiger als die erste, obwohl sie ebenfalls eine ähnliche Veränderung durch Wasser erleidet. Sie läuft vielleicht im folgenden Sinne:—

$$TeAl_5 + H_2O + O_2 = TeH_2 + Al_2O_3 + 3\,Al.$$

Alle Reguli mussten also unter gutem Abzuge mit Oel rasch geschliffen werden. Auch war das Objektglas während der mikroskopischen Untersuchung durch das belegte Tellur immer in Gefahr verdunkelt zu werden.

Zusammenfassung:

1. Tellur und Aluminium bilden zwei Verbindungen Te_3Al_2 und $TeAl_5$ mit einander.

2. Te_3Al_2 schmilzt bei 895°, und bildet eine Reihe von Mischkristallen mit Te, mit dessen 4·4% sie gesättigt wird.

3. Die Mischkristalle zeigen zwei allotrophische Formen α und β. Der Umwandlungspunkt des gesättigten Mischkristalls liegt bei 541°.

4. β-Mischkristalle und Tellur erstarren zu einem Eutektikum im Verhältnisse von 2·8% Al bei 414°.

5. Te_3Al_5 und Al bilden auch ein Eutektikum im Verhältnisse von 97% Al bei 621°.

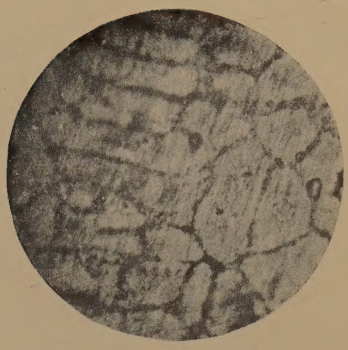
6. Das Konglomerat, welches aus Te_3Al oder Al und dem Eutektikum besteht, wandelt sich bei 551° in eine neue Verbindung $TeAl_5$ um.

7. Diese beiden Verbindungen werden durch Wasser zersetzt und entwicklen ein verhasstes, giftiges Gas mit der Zusammensetzuug TeH_2, welches sich sogleich in Tellur und Wassesstoff zerspaltet.

Fig. 1.

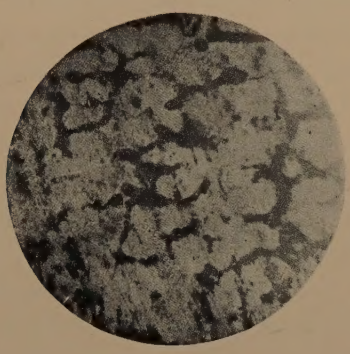
Regulus m. 5% Al;
m. Wasser geätzt.
390 f. Verg.

Fig. 2.



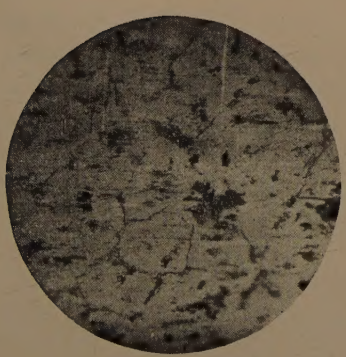
Regulus m. 30% Al;
m. HCl geätzt.
128 f. Verg.

Fig. 3.



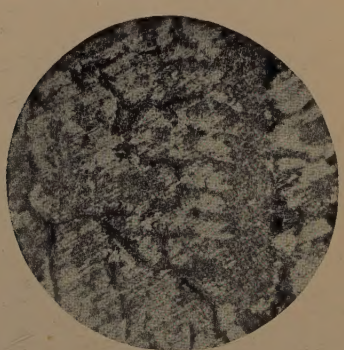
Regulus m. 50% Al;
geätzt m. HCl.
128 f. Verg.

Fig. 4.

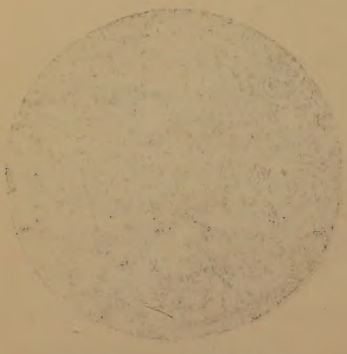


Regulus m. 53% Al;
m. HCl geätzt.
128 f. Verg.

Fig. 5.



Regulus m. 80% Al;
m. HCl geätzt.
128 f. Verg.



Metallographische Untersuchung über das System von Selen und Antimon.

Von

Masumi Chikashige und Masasuke Fujita.

(Eingegangen am 23. März 1917.)

Über das System von Selen und Antimon scheint die Arbeit von Chrétien[1] zu allererst gemacht zu sein. Beim Erhitzen eines Produktes von der Zusammensetzung Sb_2Se_3 im Wasserstoffstrome bis zur partiellen Destillation beobachtete er die sublimierten Teile von der Zusammensetzung Sb_3Se_4 und die Rückstände von Sb_4Se_5; das letztere, in einem indifferenten Gase auf 850° erhitzt, soll sich vollkommen verflüchtigen. Verschiedene innere Widersprüche in den Angaben des Verfassers lassen diese Behauptung aber zweifelhaft erscheinen. Er stellt dann auch eine Untersuchung der Liquiduskurve an, aus deren Ergebnisse er auch auf die Existenz von vier Schmelzkurvenmaxima bei den Konzentrationen von $SbSe$, Sb_4Se_6, Sb_3Se_4, und Sb_2Se_3 schloss.

Fast gleichzeitig hat Pélabon[2] eine Untersuchung über denselben Gegenstand ausgeführt und ebenfalls die Existenz eines maximalen Schmelzpunktes bei der Konzentration Sb_2Se_3 gefunden. Zwischen diesem Selenid und dem reinen Antimon zeigt die Liquidus beim 566° ein horizontales Stück von etwa 16–40 Gew. % Se. Unter dieser Horizontalen liegt eine zweite bei 518°, die dem Ende der Kristallisation entspricht. Die hiernach zu vermutende Ausbildung zweier getrennter schichten konnte jedoch direkt nicht beobachtet werden, auch war der Verlauf der beiden Äste nichte vollkommen horizontal, sodass in Ermangelung aller spezielleren Versuchsdaten, die Pélabon nicht mitteilt, genauere Auskunft über die Frage aus seinen Untersuchungen nicht zu erhalten ist.

1 C.R. **142**, 1339 (1906).
2 C.R. **142**, 207 (1906).

Im folgenden haben wir also versucht, diese noch nicht wohl aufgeklärte Frage zu entscheiden; dabei kamen wir unter anderem zum Schlusse, dass die Legierung Sb_2Se_3 nur eine einzige Verbindung ist, die auf der Schmelzkurve durch eine Maximum gekennzeichnet wird.

Das von uns gebrauchte Selen war ein raffiniertes Präparat von Dr. Schucchardt, Görlitz, und schmolz ungefähr bei 212°. Das Antimon schmolz bei 594°, also etwas niedriger als ein ganz reines Präparat; für meine Zwecke der Untersuchung war es aber als rein genng anzunehmen.

Das Gesamtgewicht beider Metalle betrug bei allen Versuchen stets 10 gr. Die Schmelzung geschah in einer Röhre aus Jenaer Glas mittels der Bunsenflamme unter einem langsamen Strome von Kohlensäureanhydrid. Zur Temperaturbestimmung wurde das Silber-Konstantan Thermoelement verwandt, und um die vollkommene Homogenität der Mischung zu bewahren, die Schmelze vor jeder Messung sorgfältig gerührt. Die Abkühlung der Schmelze wurde auf folgende Weise verlangsamt. Die Schmelzröhre wurde in ein zylindrisches Sandbad gebracht, das von einem Asbestzylinder von doppeltem Durchmesser umgeben war. Der Asbestzylinder war unten durch eine mit Sand gefüllte Schale und oben durch eine Asbestplatte verschlossen. Jede Abkühlungskurve wurde zweimal bestimmt; aus den gefundenen Temperaturen wurde das Mittel genommen.

Die Resultate der Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt :—

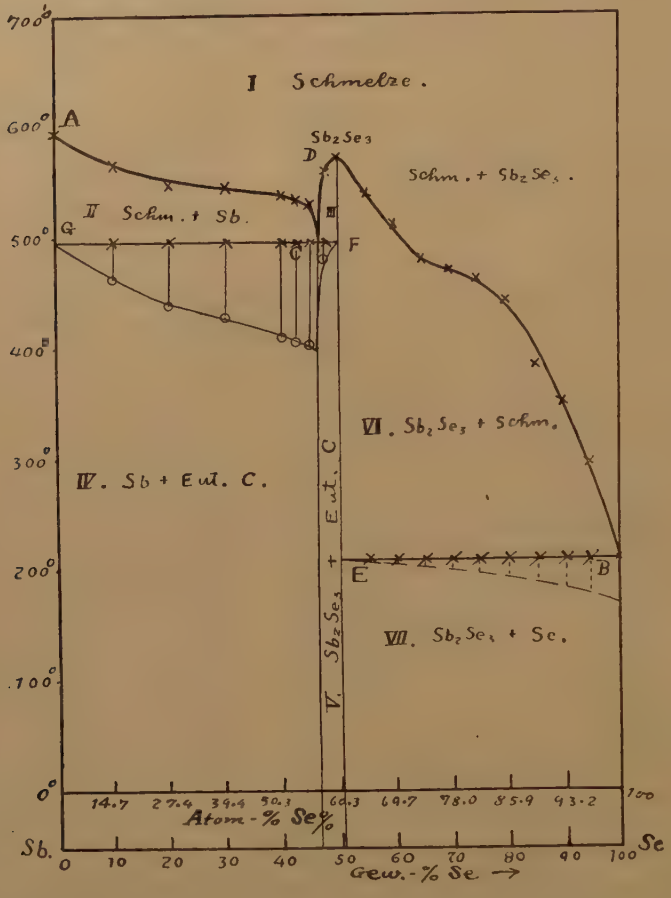
Selen-Gehalt des Antimons.		Primäre Kristallisation.	Eutektische Kristallisation.	
Gew. %	Atom. %	Temp. in °C.	Temp. in °C.	Zeitdauer in Sek.
0		594·0		
10	14·7	566·1	479.0	35
20	27·4	548·0	486·7	60
30	39·4	547·0	500·4	70
40	50·3	538·5	507·0	90
42·5		534·0	506·0	95
45		525·4	506·0	100
47·5		561·5	493·0	13
50	60·3	572·0		
55		539·5	212·5	
60	69·7	512·0	212·8	
65		479·0	213·0	
70	78·0	471·0	212·0	
75		463·0	213·0	
80	85·9	444·5	208·0	
85		387·0	206·0	
90	93·2	354·5	212·0	
95		298·0	209·0	
100		212·0		

Auf Grund dieser Ergebnisse ist das Zustandsdiagramm auf der folgenden Seite entworfen.

Wie aus dem Diagramme ersichtlich, bildet Selen mit Antimon nur eine Verbindung, deren Zusammensetzung durch die Formel Sb_2Se_3 wiedergegeben wird. Diese Formel erfordert 49·7% *Se*; tatsächlich haben wir ein Maximum der Temperaturen in der Gegend der Konzentration 50% *Se* gefunden. Der Regulus mit 50% *Se* schmilzt bei 572°. Er ist ziemlich spröde, lässt sich aber gut polieren. Unter dem Mikroskop sieht er ganz homogen aus; die frische Oberfläche hat einen hellgrauen Glanz, welcher beim langen Anlassen an der Luft durch Oxydation verloren geht, bis er schliesslich ganz mit schwarzem Pulver bedeckt wird.

Die Verbindung bildet einerseits mit Antimon eine Reihe der eutektischen Legierungen und andererseits mit Selen wieder auch ein Eutektikum. Zwischen don Kenzentrationen 0—46·5% *Se* scheidet sich

Zustandsdiagramm des Systems von *Sb* und *Se*.



daher das reine Antimon bei der Abkühlung der Schmelze primär aus, und beim Erreichen der Temperatur 497° erstarrt der Rest der Schmelze zum Eutektikum von 46·5% *Se*. Zwischen den Konzentrationen 46·5—49·7% *Se* scheidet sich die Verbindung bei der Abkühlung der Schmelze primär aus, und auch beim Erreichen der Temperatur 497° erstarrt der Rest der Schmelze zu demselben Eutektikum. Auf Grund der Kurven der Zeitdauer schliesst man auch, dass die eutektische Horizontale sich von 0% *Se* bis nach der Konzentration der Verbindung erstreckt. Deswegen bildet das Antimon ebenso wie die Verbindung keine Reihe der Mischkristalle mit einander.

Die mikroskopische Untersuchung bestätigt wohl diese thermischen Resultate. Der Regulus mit 10% *Se* erfordert thermoanalytisch, dass

er aus den primären Antimonkristallen, welche von einer kleinen Menge des Eutektikums *C* umgeben sind, besteht. Das Lichtbild Fig. 1 entspricht dem Gefüge dieses Regulus, wo der dunkler erscheinende Teil der Kristall des geätzten Antimons ist und der heller erscheinende der Kristall der Verbindung. Beim Regulus von 42·5% *Se* muss die Menge des primär auskristallisierten Antimons kleiner und die des Eutektikums dagegen grösser werden. Auf dem Lichtbilde Fig. 2 sieht man schon fast nur das Auftreten des reinen Eutektikums. Beim Regulus von 47·5% *Se* erwarten wir eine Struktur, in welcher eine grosse Menge der Verbindung von einem kleinen Teile des Eutektikums umgeben sein wird. Auf dem Lichtbilde Fig. 3 können wir wohl finden, dass unsere Erwartung wirklich gut erfüllt ist.

Nun bildet die Verbindung mit dem Selen in der Schmelze eine homogene Lösung, aus welcher die Verbindung sich bei der Abkühlung primär ausscheidet. Bei der Temperatur von 211° erstarrt der Rest der Schmelze bei Wärmeentziehung stets zum Eutektikum, das praktisch nur aus dem Selen zu bestehen scheint. Weil der Schmelzpunkt des Selens durch die Beimengungen merklich beeinflusst wird, so geht die Kristallisation nie bei einer constanten Temperatur vor. Daher war es fast unmöglich, die Zeitdauer der Erstarrung genau zu messen. Dazu zeichneten wir also eine gestrichelte Kurve auf der Horizontale *BE*. Das Lichtbild Fig. 4 entspricht dem Gefüge eines Regulus mit 60% *Se*: die hellen grossen Kristalle sind die der primär ausgeschiedenen Verbindung, welche das Selen als das Eutektikum umgibt. Das Lichtbild Fig. 5 entspricht der Struktur eines Regulus mit 85% *Se*, wo die Menge der Verbindung schon merklich klein geworden ist.

Zusammenfassung:

1. *Se* und *Sb* bilden eine Verbindung mit der Zusammensetzung Sb_2Se_3, welche durch ein Maximum gekennzeichnet ist.

2. Sb_2Se_3 und *Sb* bilden ein Eutektikum mit 46·5% *Se*, das bei 497° erstarrt.

3. Sb_2Se_3 und *Se* bilden ein Eutektikum, das nicht anders ist als das Selen selbst.

Metallographische Untersuchung über das System von Cadmium und Selen.

Von

Masumi Chikashige und Riichi Hikosaka.

(Eingegangen am 23. März 1917.)

Nach Little[1] reagieren die Dämpfe von Cadmium und Selen mit einander unter Feuererscheinung zu einer Verbindung mit der Zusammensetzung 43·24% *Se*. Er nimmt die Verbindung für *CdSe*, die sich für 41·34% *Se* berechnen lässt, an.

Margottet[2] behauptet, dass die beiden Elemente sich nicht direkt reagieren lassen, wenn aber der Selenwasserstoff über das zur Glühhitze erhitzte Cadmium durchgeleitet wird, so kommt es leicht dazu, dass eine Verbindung gebildet wird. Nach ihm ist die Zusammensetzung dieselbe wie nach Little und sie kann im Wasserstoffstrome ruhig destilliert werden.

Nach Fonzes Diacon[3] bekommt man auch die Verbindung entweder durch das Erhitzen des Cadmiumchlorids im mit Wasserstoff verdünnten Selenwasserstoffstrome, oder durch das Durchleiten des letzteren Gases in die wässrige Lösung von Cadmiumsalzen.

Die Daten über das specifische Gewichte der Verbindung kommen verschieden vor, nach Margottet und nach Diacon 5·8, aber nach Little wie nach Stromeyer[4] 8·79; das letzte scheint aber ein Druckfehler zu sein, wie auch Abegg[5] schon darauf aufmerksam gemacht hat.

So fehlt es uns noch an einer systematischen Untersuchung über das System von Cadmium und Selen. Auch wären die vielen Widersprüche zwischen verschiedenen Autoren zu beseitigen. Infolgedessen haben wir das vorliegende Thema für uns zum Versuche aufgenommen.

1 Ann. Chem. Pharm. **112**, 211 (1859).
2 C.R. **84**, 1293 (1877).
3 C.R. **131**, 895 (1900).
4 Schweigger's Journ. d. Physik, **22**, 362.
5 Handb. d. anorg. Ch. II, ii, 497.

Materialien.

Das von uns gebrauchte Cadmium schmolz bei 322° und war sehr rein. Das Selen, das in dem Kupferhüttenwerke Hidachi, Japan, aus dem elektrolytischen Schlamme extrahiert war, und das uns von Herrn Dr. Yasukiyo Kimata, Chemiker des Werkes, freundlichst zur Benutzung angeboten war, war durch mehrmalige Niederschlagungen aus der Lösung durch Schwefeldioxyd in so reinen Zustande gebracht worden, dass wir es bei unsern Versuchen ohne Nachteil gebrauchen konnten.

Vorläufige Versuche.

Wenn man ein Gemisch von Selen und Cadmium in einem Porzellanschmelzrohr unter Wasserstoffgasleitung erhitzt, so wird das Selen bei ungefähr 217° und dann das Cadmium bei 322° schmelzen. Diese beiden Schmelzen mischen sich gar nicht, fangen aber ganz allmählich bei über 360° mit einander zu reagieren an, um die Verbindung *CdSe* zu bilden, welche einen hohen Schmelzpunkt hat und wegen ihrer ausserordentlich kleinen Löslichkeit in den ürbigen Schmelzen sich zum Boden niederfallen lässt. Nun weiter erhitzt, erreicht das Selen bei 665° seinen Siedepunkt, wo es sich vollständig verdampft. Alsdann fängt die Temperatur wieder zu steigen an, und bei 778° wird das Cadmium nunmehr zum Sieden kommen. Dann besteht der Rückstand nur aus der Verbindung, welche sich beim Erhitzen bis auf 1350° noch schmelzen lässt.

Wenn man nun annähme, dass entweder die Verbindung unter dem Siedepunkt des Selens ohne (Fig. I) oder mit (Fig. II) Zersetzung schmelzen würde, so würden die Zustandsdiagramme beim Falle der Entmischung der Flüssigkeiten nach den folgenden Schemata sein :—

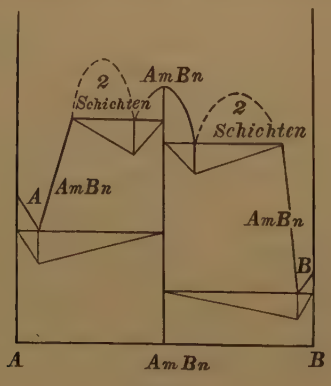


Fig. I.

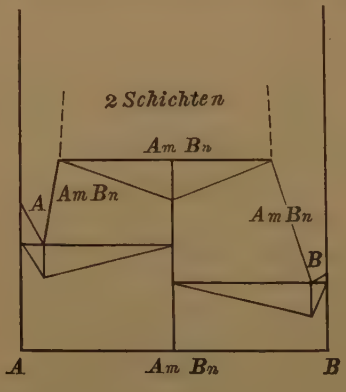


Fig. II.

Bei unserem Fall schmilzt die Verbindung sogar über dem Siedepunkte des Cadmiums nicht und löst sich auch nicht in den Schmelzen der beiden Komponenten. So übt die Verbindung im Reaktionsfelde gegen die anderen Komponenten gar keinen Einfluss aus, als ob es so wäre, dass sie gar keine Existenz hätte. Auch geschieht die Reaktion zwischen Cadmium und Selen nie ganz frei; es bleibt immer nach der Einwirknng noch der Überschuss von Cadmium ebenso wie Selen übrig, sogar bei dem Fall, wo man die beiden Elemente im exacten Verhältnisse der Verbindung gemischt hat. So würde das Zustandsdiagramm eine solche Gestalt haben wie das, wo *A* und *B* in der Schmelze sich mit einander gar nicht mischen noch reagieren. Aus den thermoanalytischen Daten, die wir gleich unten darstellen werden, können wir wohl bestätigen, dass diese Vermutung sich ganz richtig verhält.

Thermoanalytische Daten.

Die Gesamtmenge der beiden Elemente wurde im prozentigen Verhältnisse so genommen, dass der Regulus stets das Volum von 2·4 c.c. ausfüllen wird. Zur Temperaturbestimmung bedienten wir uns eines Silber-Konstantanthermoelements. Eine Reihe von Messungen

Zustandsdiagramm des Systems von Cadmium und Selen.

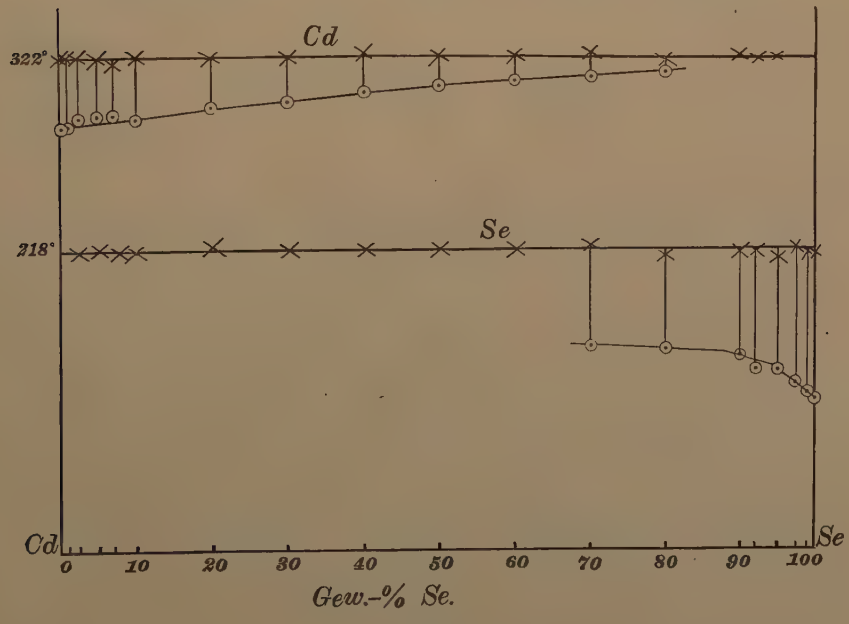


Fig. III.

geschah bei jeder Schmelze immer nach dem Erhitzen bis auf ca. 550°, und die andere Reihe nach dem Erhitzen bis auf 400° oder desgleichen. Alle Daten bei beiden Reihen der Messungen wurden je zweimal bestimmt, und die daraus genommenen Mittelwerte sind in der folgenden Tabelle zusammen gestellt:—

Gew.-% des Selens.	Die erste Schichte nach dem Erhitzen				Die zweite Schichte nach dem Erhitzen			
	auf 550° ± 10°		auf 400° ± 10°		auf 550° ± 10°		auf 400° ± 10°	
	Krist.-Temp. in °C.	Zeitd. in Sek.	Krist.-Temp. in °C.	Zeitd, in Sek.	Krist.-Temp. in °C.	Zeitd. in Sek.	Kirst.-Temp. in °C.	Zeitd. in Sek.
0·0	322	170	322	170	nicht entschieden	nicht entschieden	—	—
1·0	323	170	—	—			—	—
2·5	323	153	—	—	219		—	—
5·0	322	147	—	—	221		—	—
7·5	319	144	—	—	219		—	—
10·0	322	155	321	160	217		215	nicht entschieden
20·0	322	120	317	150	222		220	
30·0	322	110	321	140	219		220	
40·0	324	80	320	100	219		220	
50·0	322	62	319	70	219		217	
60·0	323	55	326	62	219		216	
70·0	325	40	316	60	220	245	218	
80·0	321	30	317	40	216	265	220	300
90·0	323	nicht entschieden	324	nicht entschieden	218	280	220	340
92·5	323		—	—	217	315	—	—
95·0	322		321	nicht entschieden	215	320	215	370
97·5	nicht entschieden		—	—	220	360	—	—
99·0			—	—	217	395	—	—
100·0	—		—	—	127	400	217	400

Die Resultate bei 550° unterscheiden sich von denen bei 400° nur dadurch, dass die Zeitdauer für die Reguli mit denselben Zusammensetzungen bei den höheren Temperaturen immer länger ist als bei den niedrigen. Diese Tatsache muss so erläutert werden, dass die Geschwindigkeit der Bildung der Verbindung mit den aufsteigenden Temperaturen wächst, und deshalb die Mengen der hinterbleibenden Metalle notwendigerweise immer kleiner werden. Sonst findet man gar

keinen Unterschied zwischen den beiden Resultaten, und so kann man auf Grund davon nur von einem von den beiden Resultaten das Zustandsdiagramm entwerfen. So werden wir hier die Daten bei 580° benutzen; die Temperaturen sind auf dem Masstabe von 1 mm=4°, und die Zeitdauer von 1 mm=20 Sek.

Wie aus dem Diagramme ersichtlich, bilden die beiden Komponenten zwei Flüssigkeitsschichten, aus denen erstens das Cadmium und dann das Selen bei der Abkühlung zum Erstarren kommt. Die Metalle lösen sich mit einander praktisch gar nicht in der Schmelze, und deshalb erstarren sie, jedes von dem anderen ganz unabhängig, fast constant bei ihrem eigenen Schmelzpunkte.

Die Kristalle der Verbindung, die sich im Regulus von den Komponenten ganz getrennt liegen lassen, wurden aus vier Reguli mit den verschiedenen Zusammensetzungen mechnisch abgesondert. Die Zusammensetzung der Verbindung ergibt sich auf Analyse wie die folgende Tabelle zeigt:—

1.	Die sich im Regulus von	30%	Se	befindende	Verbindung	enthält 42·02% Se
2.	„	„	40%	„	„	42·58
3.	„	„	50%	„	„	41·50
4.	„	„	60%	„	„	41·50
					In Mittel:	41·90% Se

Berechnet für die Formel CdSe erfordert sie 41·34% Se. So müssen wir die Sache so verstehen, dass die Verbindung in dem Zustande bleibt, dass sie leicht von anderen Bestandteilen fast frei getrennt werden kann.

Das durch Einwirkung von Selenwasserstoff oder Natriumselenid auf dem Cadmiumsalze dargestellte Cadmiumselenid ist nicht so, wie bisher geglaubt, sondern es enthält immer einen grossen Überschuss von Selen. Es musste zunächst im Porzellanrohr unter der Wasserstoffgasleitung erhitzt werden, um die Beimengungen ganz weg lassen zu können. Das so erhaltene Präparat ergibt 41·9–42·50% Se, und ist ganz dasselbe wie das thermisch hergestellte.

Die Verbindung ist aschgrau, spröde, und schmilzt nicht, sogar bei 1350°, und lässt sich noch nicht verflütigen, wenn das auch bisher so gesagt wurde. Das specifische Gewicht ist 5·81 bei 16°.

Mikroskopische Uutersuchungen.

Wie aus dem Zustandsdiagramme folgt, muss die Struktur der Reguli überall eine solche sein, dass sie ein Konglomerat von Cadmium

und Selen mehr oder weniger mit der beigemengten Verbindung ist. Die Schliffe wurden mit den Reguli von 20% Se (Lichtb., Fig. 1), 30% Se (Lichtb., Fig. 2), 50% Se (Lichtb., Fig. 3), und 70% Se (Lichtb., Fig. 4) hergestellt, mit Cyankaliumlösung geätzt, und mit einem Metallmikroskop von 250-facher Vergrösserung untersucht. Da sahen wir immer, wie die drei Bestandteile sich ganz deutlich vorstellten.

Zusammenfassung:

1. Selen und Cadmium reagieren sich mit einer mit aufsteigenden Temperaturen wachsenden Geschwindigkeit zu einer Verbindung CdSe. Die Wirkung kann jedoch nicht bei sich vollständig vorgehen, weil die beiden Komponenten leicht schon bei nicht sehr hohen Temperaturen zur Verflüchtigung kommen werden.

2. Die Verbindung ist aschgrau, spröde, und schmilzt noch nicht beim Erhitzen bis auf 1350°. Das specifische Gewicht ist 5·81 bei 16°.

3. Beim Zusammenschmelzen von Cadmium und Selen geht die Verbindung gleich ausserhalb des Reaktionsfeldes ab, und hat gar nichts mehr mit dem System zu tun.

4. Die in der Schmelze gebliebenen Komponenten erstarren und fallen ganz aus einander zu zwei Schichten.

Fig. 1.

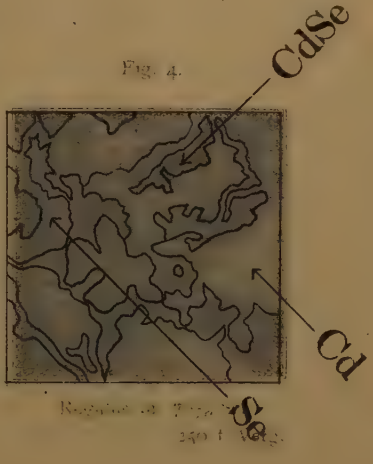
Regulus m. 10% Se.
250 f. Verg.

Regulus m. 30% Se.
250 f. Verg.

Fig. 3.

Regulus m. 50% Se.
250 f. Verg.

Fig. 4.



Regulus m. 70% Se.
250 f. Verg.

Metallographische Untersuchung über das System von Zink und Selen.

Von

Masumi Chikashige und Rokuro Kurosawa.

(Eingegangen am 23. März 1917.)

Nach Margottet[1] geht die Reaktion zwischen Zink und Selen beim Erhitzen nur sehr langsam vor sich, und so wird das Zink nach der Verflüchtigung des Selens nur äusserlich mit den gelben Schichten der gebildeten Verbindung bedeckt sein.

Fonzes Diacon[2] stellte Zinkselenid ZnSe durch das Leiten des Chlorzinkdampfes ins Gemisch von Stickstoff- und Wasserstoff-Seleniden her. Nach ihm reagieren die beiden Stoffe auch mittels der elektrischen Funken zur Verbindung, die dabei mit keinem Zeichen der Zersetzung schmilzt.

So zeigen uns die literaturischen Angaben einmütig die Existenz der Verbindung ZnSe an, aber sonst unterrichten sie uns über gar nichts, besonders nicht über den Zusammenhang der beiden Komponenten in allen Verhältnissen. Daher entschlossen wir uns die thermoanalytische Untersuchung über das System zu unternehmen.

Das von uns gebrauchte Zink schmolz bei 414°, und das Selen etwas niedriger als 217°. Sie waren also nicht ganz rein, aber für den Zweck unserer Untersuchung noch genug, wie aus der Gestaltung der Abkühlungskurven sich ergibt.

Die Menge des Gemisches für jeden Versuch wurde im geeigneten prozentigen Verhältnisse so genommen, dass der daraus hergestellte Regulus immer das Volum von 4 c.c. ausfüllte. Die Schmelzung geschah im Porzellanrohr unter einem Wasserstoffstrome, um das Gemisch

---

1 C. R. **84**, 1293 (1877).

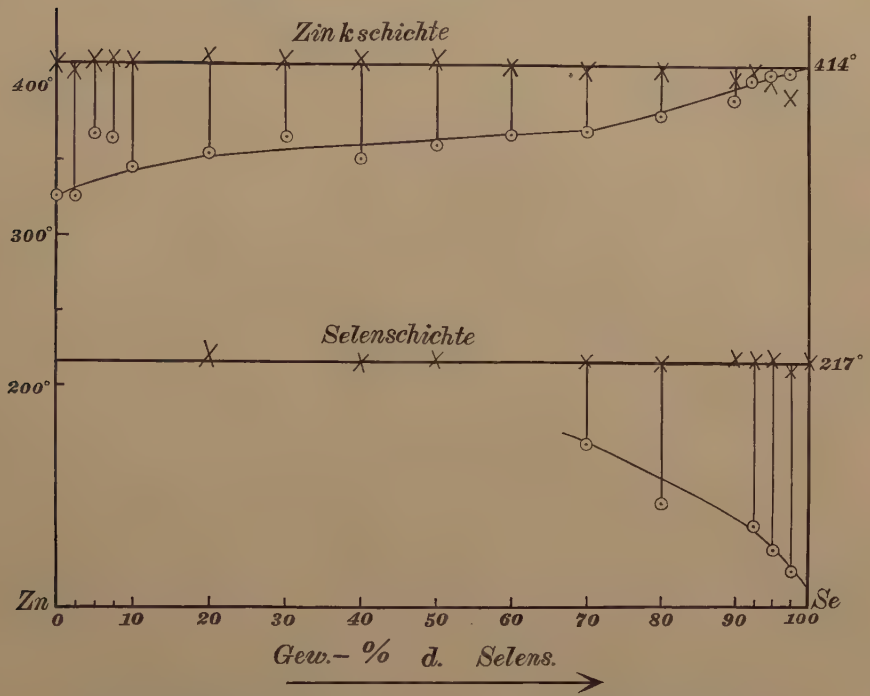
2 Ibid. **130**, 832 (1900).

vor der Oxydation zu schützen. Für die hoch schmelzenden Reguli brauchten wir einen elektrischen Ofen von Heraeus mit einem Platin-Platinrhodiumthermoelement als Messinstrument. Für die niedriger schmelzenden Reguli mussten wir jedoch ein mit der Bunsenflamme erhitztes Luftbad benutzen, um die Abkühlungsgeschwindigkeit regulieren und die Abkühlungskurven immer etwas steiler haben zu können. Die Abkühlungsgeschwindigkeiten waren in solchem Verhältnisse, dass die Zeitdauer der Kristallisation einer Menge von Selen im elektrischen Ofen fast 1·8 mal länger war als die derselben Menge von Selen im Luftbade.

Für jede Schmelze geschah die Messung immer zweimal, und nach dem nötigen Korrigieren für die gefundenen Temperaturen und die Zeitdauer wurden die Mittel daraus genommen. Die Ergebnisse der Bestimmung sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, und auf Grund derselben ist das Zustandsdiagramm entworfen, wo die Temperaturen im Massstabe von 5°C = 1 mm., und die Zeitdauer von 20 Sek. = 1 mm. sind.

Gehalt des Selens	Die erste Schichte		Die zweite Schichte	
im Gew.-%	Temp. in °C.	Zetid. in Sek.	Temp. in °C.	Zeitd. in Sek.
0	413·9	360		
2·5	409·3	360	—	—
5	416·0	180	—	—
7·5	417·3	215	—	—
10	415·4	285	—	—
20	419·1	255	222·0	—
30	415·1	200	—	—
40	415·6	285	215·0	—
50	415·2	210	218·2	—
60	413·0	205	—	—
70	411·3	180	217·3	210
80	410·0	135	216·1	380
90	403·8	55	217·3	—
92·5	407·8	25	217·2	430
95	404·9	15	217·3	490
97·5	392·7	5	209·8	570
100			217·0	—

Zustandsdiagramm des Systems von Zink und Selen.



Wie aus dem Zustandsdiagramme ersichtlich, bildet das System zwei Schichten der erstarrenden Metalle. Während der Erhitzung entsteht die Verbindung allmählich mit den wachsenden Temperaturen; sie geht aber gleich nach der Bildung ausserhalb des Reaktionsfeldes wegen ihrer Schwerschmelzbarkeit. Da wir die Temperatur zweckmässigerweise nicht über den Siedepunkt des Selens erhöhen konnten, so blieb noch viel von den beiden Komponenten bei diesem Zustande der Erhitzung übrig. Dann scheinen sie in der Schmelze sich gar nicht mit einander zu lösen, und das bildet eine Gelegenheit, zwei Flüssigkeitsschichten zu machen. Bei der Abkühlung erstarrt also zuerst das Zink und dann das Selen; die Zeitdauer kommt jedoch nicht ganz regelmässig vor, weil die Menge der übrig bleibenden Schmelze sich mit der Menge der Verbindung, die bei jeder Schmelze nur sehr beliebig gebildet wird, variieren lässt.

Die Verbindung, die von dem Regulus einer beliebigen Zusammensetzung abgesondert wurde, bietet uns den Gehalt von 53·8% Se an. Aus der Formel ZnSe lässt sie sich als 54·8% Se berechnen. Sie ist eine spröde gelbe Masse, die sogar bei über 1100° weder schmilzt

noch sich zersetzt. Das specifische Gewicht ist 5·29 bei 21°C, und stimmt mit den bisher gegebenen Daten[1] wohl überein. Diese Eigenschaften werden auch mit der auf nassem Wege hergestellten Verbindung verglichen, und als ganz dieselben erkannt. Bei der Bildung haben wir gar keine Feuererscheinung beobachtet, obwohl sie schon von Fabre[2] betont wurde.

Die Verbindung kann vielleicht eine praktische Anwendung als gelbe Farbe finden.

Hier werden drei mikroskopische Lichtbilder angehängt. Das Lichtbild, Fig. 1, entspricht dem Gefüge des Regulus mit 60% Se, Fig. 2 dem des Regulus mit 40% Se, und Fig. 3 dem des Rugulus mit 30% Se. Bei jedem sehen wir das Auftreten von drei Bestandteilen, d.h., Zink, Selen und der Verbindung, sehr deutlich.

Zusammenfassung:

1. Je höher erhitzt, desto mehr wird die Verbindung ZnSe aus dem Gemisch von Zink und Selen gebildet. Sie bleibt bei Erhitzung bis auf 1100° noch gar nicht verändert. Sie zeigt eine schöne gelbe Farbe, die vielleicht eine praktische Anwendung haben kann. Das specifische Gewicht ist 5·29 bei 21°.

2. Das Zink und das Selen lösen sich nicht mit einander in der Schmelze. Die Verbindung löst sich auch nicht in der Schmelze, und steht ganz und gar ausserhalb des Reaktionsfeldes. Sonach bekommen wir nach der Erkaltung zwei Metallschichten von Zink und Selen.

---

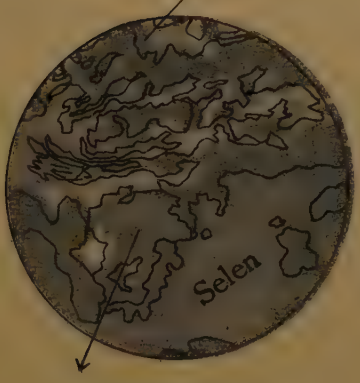
[1] Das specifische Gewicht ist bei 15° nach Margottet 5·40 und nach Fonzes Diacon 5·42.

[2] C. R. **102**, 1469 (1886).

Fig. 1.

Reg. m. 60% Se.
255 f. Verg.

Fig. 2.



Reg. m. 60% Se.
255 f. Verg.

Fig. 3.

Reg. m. 30% Se.
255 f. Verg.

Metallographische Untersuchung über das System von Aluminium und Selen.

Von

Masumi Chikashige und Tsugiji Aoki.

(Eingegangen am 23. März 1917.)

Nach Wöhler[1] reagieren Aluminium und Selen mit einander beim Erhitzen, um ein schwarzes, metallisch glänzendes Pulver zu bilden, das durch Wasser oder durch die feuchte Luft leicht in $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ und H_2Se zerspaltet wird.

Auch gibt Fonzes Diacon[2] an, dass Aluminium und Selen sich in äquivalenten Mengen zu einer leicht hydrolysierbaren Verbindung Al_2Se_3 vereinigen lassen. Diese Angabe wird auch durch Camille Matignon[3] bestätigt.

Insofern muss man sagen, dass es uns noch an einer systematischen Untersuchung über das Verhalten des Aluminiums gegen Selen fehlt. Daher haben wir uns das vorliegende Thema zum Versuche gewählt.

Das vou uns gebrauchte Aluminium hatte einen Schmelpunkt von 648°, und das Selen von 217°. So waren sie nicht ganz rein, aber doch noch rein genug um unsere Versuche durchzuführen, wie man aus den Gestaltungen der Abkühlungskurven constatieren kann.

Die Erhitzung des Aluminiums mit Selen verursacht sehr häufig eine heftige Explosion bei der Bildung der Verbindung. Die Wirkung ist gross bei den Konzentrationen von 0–80% Se, und so war es gefährlich, bei diesen Konzentrationen eine grosse Menge des Gemisches zu nehmen. In dieser Gegend nahmen wir daher bei jedem Versuche von beiden Elementen im notwendigen prozentigen Verhältnisse so viel, dass der Regulus immer das Volum von 2 c.c. ausfüllen würde. Für

---

1 Pogg. Ann. d. Phys. u. Chem. **11**, 160.

2 C. R. **130**, 1314-1316 (1900).

3 Ibid. **130**, 1391-1394 (1900).

diese Reguli geschah die Schmelzung unter einem Kohlensäuregasstrome in dem elektrischen Ofen, und wurde ein Platin-Platinrhodiumthermoelement zur Temperaturmnssung benutzt. Bei dem Konzentrationen von 90–100% Se ging die Wirkung nicht mehr explosiv vor, und weil die Wärmetönung bei den grösseren Mengen der Gemische leichter messbar war, unterstanden wir uns in dieser Gegend jedes Gemisch für 4 c.c. zu wiegen. Für diese Reihe der Reguli, wo die Unterkühlungsfähigkeit für die Messarbeit sehr schädlich wirkte, mussten wir ein mit der Gasflamme erhitztes Sandbad benutzen, um die Abkühlungsgeschwindigkeit so regulieren zu können wie gewünscht. Da die Schmelzung bei sehr niedrigen Temperaturen stattfand, benutzten wir diesmal ein Silber-Konstantanthermoelement als Messinstrument. Obwohl die Angaben dieser beiden Instrumente mit einander genau geeicht wurden, sind die Zeitdauern doch noch nicht zur direkten Vergleichung geeignet, weil die Volumen der Gemische in beiden Fällen nicht gleich waren.

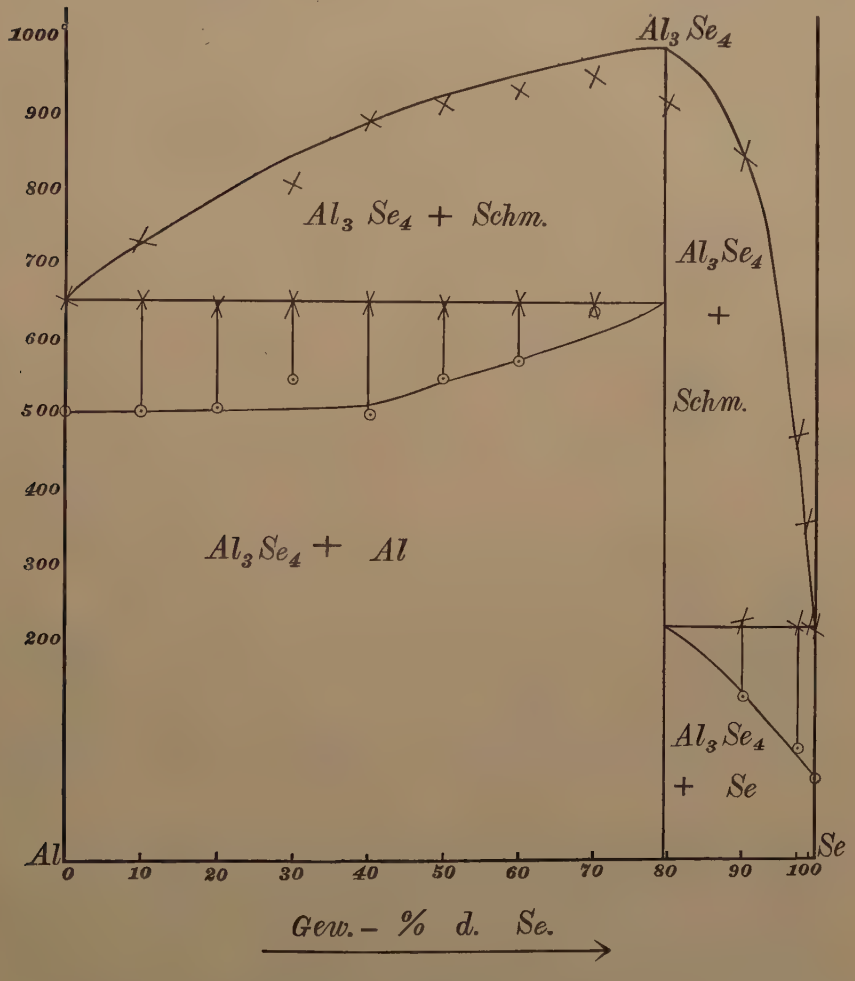
Die Resultate der Messung sind wie folgt :—

Se-Gehalt im Gew.-%	Primäre Kristallis.	Eutektische Kristallisation	
	Temp. in °C.	Temp. in °C.	Zeitdauer in Sek.
0	Schm.-Pt. d. Al : 648° ; Zeitdauer : 138 Sek.		
1	untersucht für die mirkroskopischen Struktur.		
	,, ,,		
10	727	647	159
20	?	641	143
30	805	650	105
40	896	646	150
50	915	645	103
60	933	646	83
70	953	640	2
80	918	—	—
90	845	223	450
95	?	220	
97·5	472	215	840
99	354	217	
100	Schm.-Pt. d. Se : 217° ; Zeitdauer : 983 Sek.		

Auf Grund dieser Ergebnisse wird das folgende Zustandsdiagramm, wo die Temperaturen mit Kreuzen im Masstabe von 10° = 1 mm, und

die Zeitdauer mit Kreisen im Masstabe von 10 Sek.=1 mm für die Reguli von 0—80% Se, und von 50 Sek.=1 mm für die über 80% Se, bezeichnet sind, entworfen.

Zustandsdiagramm des Systems von Selen und Aluminium.



Wie aus dem Diagramme ersichtlich, bildet sich eine durch ein Maximum in der Liquiduskurve gekennzeichnete Verbindung im System von Aluminium und Selen. Das Maximum, liegt bei der Temperatur über 950° und im Gebiete zwischen 70% und 80% Se. Die chemische Formel AlSe erfordert 74·53% Se, die Al_3Se_4 79·59% Se und die Al_2Se_3 81·43% Se. Infolge davon, dass die Schmelzarbeit wegen der Explosierbarkeit des Gemisches ebenso wie der Verdampfung des

Selens bei hohen Temperaturen sich sehr erschwert, kann man kaum die genaue Zusammensetzung der Verbindung aus dem prozentigen Verhältnisse des ursprünglichen Gemisches herleiten. In der Tat treten die gemessenen Temperaturen der primären Kristallisation von 50% Se bis 80% Se immer zu niedrig auf, weil die Abdampfung des Selens mit den wachsenden Temperaturen sich vermehrt und deswegen die Zusammensetzungen der Reguli in dieser Gegend nicht von einander sehr verschieden sein können. Der homogene, braune Teil, welcher der Verbindung entspricht, wurde also aus den Reguli der verschiedenen Zusammensetzungen ausgerissen, und für den Gehalt des Selens analysiert. Die Ergebnisse sind wie folgt:—

Verbindung aus	I	II	(I+II)/2
Regulus von 40% Se	79·07	80·26	79·67
„ „ 60% Se	80·34	79·70	80·02
„ „ 80% Se	80·11	79·99	80·05

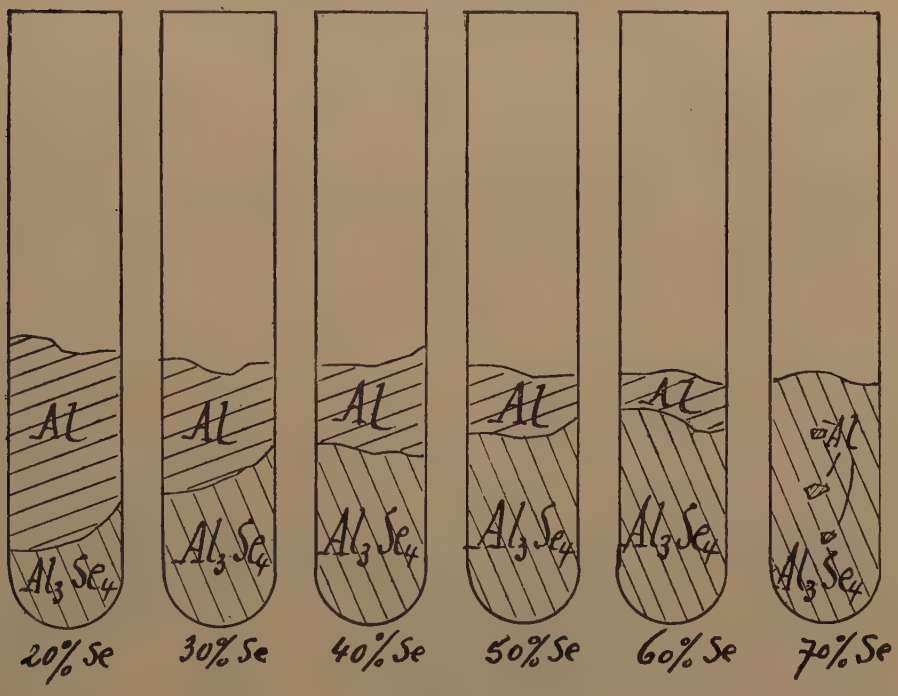
Im Mittel: 79·91% Se.

Daher kann man sicher schliessen, dass die Verbindung eher die Formel Al_3Se_4 hat, als die zwei anderen Formeln.

Die Verbindung schmilzt ungefähr bei 950°. Sie erleidet eine hydrolytische Wirkung an der feuchten Luft, und entwickelt dabei das hässlich riechende Gas von Selenwasserstoff. Nach dem Schleifen mit dem Oel unter einem guten Abzuge sieht man beim Regulus von 80% Se, welcher fast der Zusammensetzung der reinen Verbindung entspricht, die im Lichtbild, Fig. 1, wiedergegebene homogene körnige Struktur.

Mit Aluminium bildet die Verbindung in der Schmelze eine ganz homogene Lösung, aus der sich die Verbindung bei der Abkühlung primär auskristallisiert, und nachdem die Schmelze endlich die Temperatur von 648° erreicht hat, wird sie durch Wärmeentziehung constant bei dieser Temperatur zum Eutektikum, das praktisch aus Aluminium besteht, erstarren. Weil der Verlust des Selens durch Verdampfung mit den wachsenden Temperaturen immer sich vermehrt, so können die Zusammensetzungen der Reguli in der Gegend von 40% Se bis 80% Se wesentlich nicht so grossen Unterschied haben, wie sie erst bei der Zeit des Mischverfahrens hatten. Deswegen kommen die Temperaturen der primären Kristallisation in dieser Gegend einander sehr

ähnlich vor; so läuft die Liquiduskurve viel flacher, als sie eigentlich sein würde, und es treten die eutektischen Zeitdauern ganz unregelmässig auf. Da das specifische Gewicht der Verbindung viel grösser ist, als das des Aluminiums, so setzt sich die Verbindung bei der Entstehung zum Boden ab und darauf kommt das Aluminium, wie wenn es ein Fall von zwei Schichten wäre. Die folgenden Bilder zeigen uns wohl die Zustände der Reguli, wo die Menge der Verbindung mit dem wachsenden Gehalte des Selens zunimmt.



Da die Härte des Aluminiums viel grösser ist, als die der Verbindung, so mussten wir diese Reguli in zwei getrennten Teilen schleifen. Die obere Schichte hatte eine Struktur, die nicht anders war als das reine Aluminium, während die untere Schichte die der Verbindung, wie im Lichtbild Fig. 1, wiedergegeben ist, zeigte.

Nun bildet die Verbindung in der Schmelze mit Selen auch eine homogene Lösung. Bei dieser Seite waren die genauen Messungen der Temperaturen und der Zeitdauern wegen der Unterkühlungsfähigkeit des Selens wiederum sehr schwierig. Bei der Abkühlung kristallisiert die Verbindung primär aus, und dann erstarrt der Rest der Schmelze bei 217° zum Eutektikum, das praktisch nur aus Selen besteht.

Weil die Härten des Selens und der Verbindung zu einander fast gleich sind, war es uns möglich, die Reguli von den Konzentrationen zwischen der Verbindung und dem Selen unmittelbar als ein Ganzes zu schleifen. Das Lichtbild Fig. 2 zeigt die Struktur des Regulus mit 99% Se, wo der hellerscheinende Teil dem Selen und der dunkele der Verbindung entspricht.

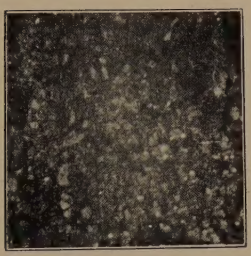
Zusammenfassung:

1. Selen und Aluminium bilden eine Verbindung Al_3Se_4 mit einander.

2. Die Verbindung schmilzt bei 950°, und wird leicht durch die feuchte Luft oder Wasser zersetzt.

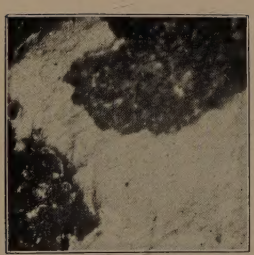
3. Die Verbindung mischt sich in der Schmelze vollständig mit Aluminium und Selen. Aus der Lösung kristallisiert die Verbindung primär aus, und dann erstarren einerseits das Selen und andererseits das Aluminium als die Eutektika.

Fig. 1.



Regulus von 80% Se:
die Verbindung.
250 f. Vergr.

Fig. 2.



Regulus von 99% Se:
$Se + Al_2Se_4$.
250 f. Vergr.

Vol. II., No. 4, Published July 28th, 1917.

Price - - - Yen .65

These Memoirs are on sale at

MARUZEN COMPANY, LTD.

TOKYO, OSAKA, KYOTO, FUKUOKA & SENDAI.

大正六年七月二十五日印刷

大正六年七月二十八日發行

編纂兼發行者　京都帝國大學理科大學

印刷者　野村宗十郎

東京市京橋區築地三丁目十一番地

印刷所　株式會社　東京築地活版製造所

東京市京橋區築地二丁目十七番地

賣捌所　丸善株式會社

東京、大阪、京都、福岡、仙臺

CONTENTS.

PAGE

Metallographische Untersuchung über das System von Tellur und Aluminium.

Von Masumi Chikashige und Jitsuzo Nosé. - - - - - 227

Metallographische Untersuchung über das System von Selen und Antimon.

Von Masumi Chikashige und Masasuke Fujita. - - - - - 233

Metallographische Untersuchung über das System von Cadmium und Selen.

Von Masumi Chikashige und Riichi Hitosaka. - - - - 239

Metallographische Uutersuchung über das System von Zink und Selen.

Von Masumi Chikashige und Rokuro Kurosawa. - - - - 245

Metallographische Untersuchung über das System von Aluminium und Selen.

Von Masumi Chikashige und Tsugiji Aoki. - - - - - 249